Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 24, No. 5, pp. 470～476, 1987.

圧電세라믹의 필터 特性에 미치는 K_P, Q_M의 영향
$Pb(Mg_{1/3}N_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$

김광일 · 조상희*
산업과학기술연구원
경북대학교 재료공학과
(1987년 3월 5일 접수)

Effects of K_P, Q_M on Filter Characteristics of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ Ceramics

Kwang-Il Kim and Sang-Hee Cho*
Research Institute of Industrial Science & Technology
Department of Materials Sci. & Eng., Kyung Pook National Univ.
(Received March 5, 1987)

요 약

0.1 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-yPbTiO_3-zPbZrO_3$계 압전세라믹스의 소결체 및 3단자망 필터를 제작하였다. 온도(20℃-100℃)와 시간(100 hours)에 따른 공진주파수 변화가 필터 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

그 결과 상경계점은 $45 \leq y \leq 50$과 $40 \leq z \leq 45$인 조성에 있음을 알 수 있었다. 경시효과는 $y, z = 45$ 인 조성에서 100 시간 경과후 0.05% 로 가장 좋은 특성을 보였다. 온도에 따른 공진주파수의 변화는 $y = 50$ 과 $z = 40$인 조성에서 100℃ 상승시 까지 0.1% 안정된 특성을 보였다.

3단자망 필터는 전기기계결합계수가 클수록 통과대역폭이 넓어지고 기계적품질계수가 클수록 필터특성곡선은 예리하게 나타나서 이상적인 형태에 가까와지지만 K_P와 Q_m 값이 상호 복합적으로 작용하여 필터특성을 결정한다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The system of $0.1Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$yPbTiO_3$-$zPbZrO_3$ piezoelectric ceramics was made in the radial mode disk and ring dot type filter. The resonant frequency (fr) variations were investigated for 100 hours and the temperature range from 20°C to 100°C.

As the results, the morphotropic phase boundary was supposed to be the composition of $45 \leq y \leq 50$ and $40 \leq z \leq 45$. The best characteristic of againg effect, after 10-hours, was composed of y, z= 45. The stabilized characteristic of temperature varition, to become 0.1% up to 100°C, was composed of y=50 and z=40.

The bandwidth was broadened with increasing the electromechanical coefficient (k_p), and the filter characteristics was approched ideal mode with increasing mechanical quality factor(Q_m). K_p and Q_m affected combinationally on filter characteristics.

1. 序 論

壓電세라믹은 電氣的에너지를 機械的에너지로 機械的에너지를 電氣的에너지로 변환시키는 성질을 갖고 있으며 音響素子, 壓電着火素子, 遲延素子, 필터 및 壓電變壓器 等에 광범위하게 利用된다.

필터란 특정주파수의 信號를 통과 혹은 차단시키는 技能을 가진 電子素子로서 세라믹필터, LC필터, crystal필터, 機構的(mechanical) 필터 等이 있으며 세라믹 필터는 적용 주파수범위가 10 kHz ~ 100 MHz 이고 帶域通過(band pass)필터, 帶域靜止(band stop) 필터로서 使用된다. 세라믹필터는 設計가 容易하고 세라믹의 機械的振動을 活用한 것이므로 주변회로에 영향을 주지 않으며 소형화 및 고형화가 용이하고, 대량생산이 可能한 잇점이 있다.

壓電세라믹을 評價하는데 있어서 중요한 인자로서는 電氣機械結合系數(k) 및 機械的品質系數(Q_M)등이 있다. 그러나 k 및 Q_M은 直接 測定할 수 없고 共振周波數(f_r), 反共振周波數(f_a), 공진저항(Z_r), 용량(C)등에 의해 실험식으로 계산되어진다. k 및 Q_M은 材料의 선택에 따라 그값이 변하는데 첨가물,[1~3] 조성,[4,5] 분극의 조건[1,6] 및 하소와 소결온도[7~8]등에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.

본 硏究에서는 Mg와 Nb를 제3성분으로 하고 세라믹필터로서의 應用을 위하여 k와 Q_M값을 증가시킬[10] 목적으로 MnO_2와 NiO를 첨가하여 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$계 壓電세라믹을 製造하였으며 그 基本 特性 및 필터特性을 아래와 같이 체계적으로 檢討하였다. 즉

1. 組成이 f_r, f_a, k_p* 및 Q_M에 미치는 영향
2. 經時效果(aging effect)
3. 溫度特性
4. k_p와 Q_M값이 필터特性에 미치는 영향 등이다.

本 硏究結果 조성의 變化에 의한 k_p와 Q_M값의 變化가 세라믹 필터의 通過帶域幅(bandwidth) 및 形態因子(shape factor)에 영향을 끼침을 알 수 있었다. 그러므로 제작할 때 조성비의 선택이 매우 중요함을 알 수 있다.

2. 實驗 및 測定

1) 試片의 製造

그림 1은 本 實驗에서 使用한 습식볼밀法에 의한 試片의 製造工程을 나타낸 것이다.

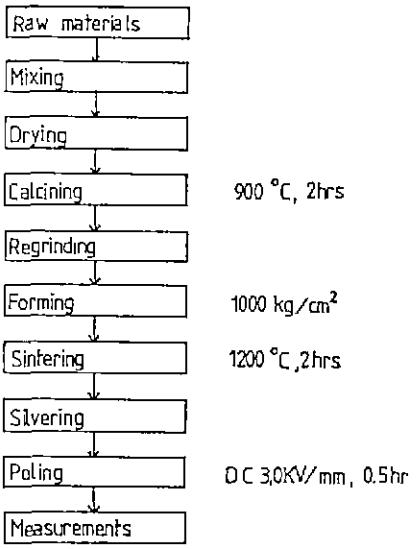


Fig. 1. Flow diagram of experimental process

原料試藥은 PbO, ZrO, TiO_2, MgO, Nb_2O_5, MnO_2 및 NiO였다. 원료시약은 공히 순도 99.5% 이상의 특급시약을 사용하였다. 여기에서 소결할때 PbO가 휘발하기 쉬우므로, 효발향의 보상과 소결특성을 높이기 위하여 기본 조성의 0.03 mol %만큼 PbO를 과잉 첨가하였다.

원료의 組成은 表1과 같이 $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-yPbTiO_3-zPbZrO_3$에서 $x=0.1$로 고정시키고 y는 0.25 ~ 0.6, z는 0.3 ~ 0.65까지 변화시키고 k_p와 Q_M값을 향상시키기 위하여 MnO_2와 NiO를 각각 0.5 wt %씩 첨가하였다.

원료를 정해진 중량비에 따라 $\pm 10^{-4}$ g의 정확도로 秤量하여, 원료와 볼 및 증류수를 1 : 1 : 1의 중량비로 하여 10시간 혼합하였다. 이때 사용한 볼은 자연

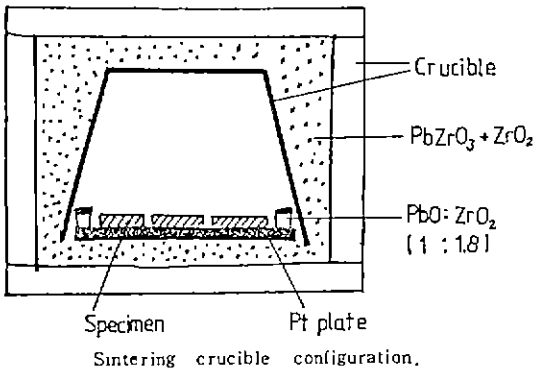
Table 1. Composition of Samples

Sample	CONTENT (mole %)		
	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PT	PZ
A	10	60	30
B	10	50	40
C	10	45	45
D	10	40	50
E	10	35	55
F	10	25	65

*원판형 mode의 전기기계계합계수

산 玉石이고 용기는 폴리에틸렌으로 만들어진 직경이 9 ㎝이고 높이가 12 ㎝인 원통형이다. 혼합기의 회전속도는 120 rpm으로 하였다. 혼합된 원료를 100℃에서 충분히 건조시킨후, 이 건조 분말을 알루미나 도가니에 넣고 밀폐시킨후 900℃에서 2시간 하소하였다. 전기로의 상승 및 하강온도는 200℃/hr로 하였다. 하소시킨 분말을 혼합시와 같은 조건으로 8시간 동안 재 분쇄하여 약 100℃에서 충분히 건조시켰다.

결합제는 5 wt %의 PVA수용액을 사용하였으며 하소분말에 대하여 3 wt % 첨가하여 1 ton/㎠의 압력으로 성형하였다. 성형후 450℃에서 1시간동안 유지하여 PVA를 태웠다. 성형된 시편을 그림 2와 같이 도가니에 넣고 완전히 밀폐시켰다. 이때 전기로의 상승 및 하강온도는 200℃/hr로 하였으며 1200℃에서 2시간 동안 유지시켜 소결을 하였다. 전기로내의 온도를 800℃까지 하강시킨 후 전원을 차단하여 상온까지 자연냉각 하였다.



Sintering crucible configuration.

Fig. 2. Sintering crucible configuration.

800번 SiC페이퍼를 사용하여 소결된 시편의 두께를 0.7 ㎜로 연마하였고 이때 직경은 12 ㎜였다. 연마된 시편의 표면을 알코올로 깨끗이 세척하고 그림 3과 같은 형태로 은전극을 스크린 인쇄법으로 부착하였다. 이때 공진 및 유전현상을 측정하기 위해서, 앞, 뒤면을 A와 같이 부착 하였고 필터특성 측정을 위해서는 앞면은 B와 같이 뒷면은 A와 같이 부착하였다. 이때 전극용 페이스트는 Du-Pont 7095를 사용하였고 600℃에서 10분동안 열처리 하였다.

2) 性特의 測定

X선 회절장치를 사용하여 하소분말 및 소결시편의 X선 회절모양을 판찰하여 PZT의 생성을 확인하였다.

본 실험에서 제특성의 측정을 위해 사용한 장비와 측정범위는 표 2와 같다.

분극처리는 전극을 부착시킨 시편을 실리콘오일속에 넣고 80℃로 항온유지시켜 30분동안 3 kV/㎜의 직류전압으로 분극(poling)시켰다. 분극처리된 시편을 24시간 공기중에 방치후 벡타임피던스메타와 주파수

Table 2. Measuring Equipments.

Measurement	Measuring apparatus	Remark
Density	Archimedes method	
Dielectric Constant, Dielectric loss and C	HP, 4270 (automtic capactance bridge)	Frequency: 1KHz
f_r, f_a, f_p and Z_r	HP, 4800 (vector impedance meter) HP, 5300 A (frequency counter)	
Attenuation	HP, 3575 A (gain-phase meter) HP, 209 A (oscillator)	10 V RMS

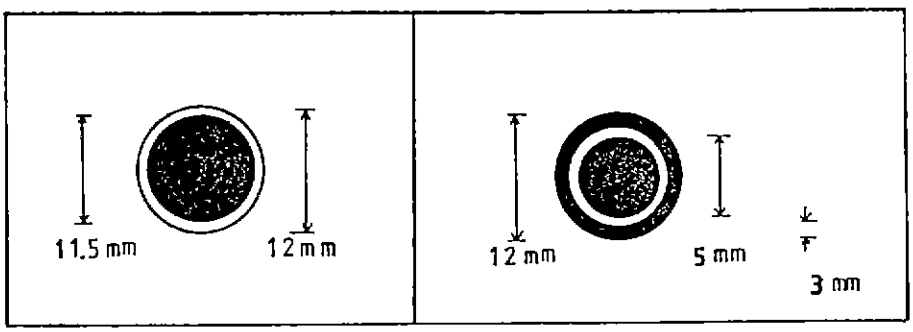


Fig. 3. Electrode patterns of sample.

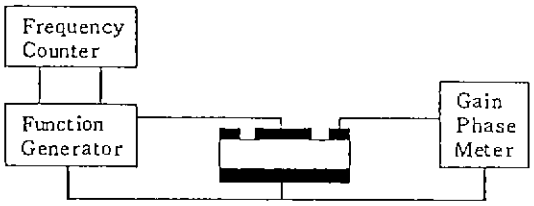


Fig. 4. Block diagram for filter characteristics measurement.

계수기를 사용하여 임피던스-주파수 관계를 측정하였다.

필터특성을 측정하기 위해 만든 3단자망 세라믹필터(ring-dot type)는 ring과 dot에 공히 양극을 절고 뒷면에 음극을 걸어서 분극 시켰으며 그 특성을 측정하기 위한 측정장비 배치는 그림 4와 같다.

3. 結果 및 考察

3.1 조성에 따른 K_p와 Q_m의 변화

제조된 시편의 소결 밀도는 7.6~7.8 (g/cm^3)의 값을 나타내었다. K_p는 분극처리한 시편의 임피던스-주파수 곡선에서 f_r과 f_a를 측정하여 시편을 원판형으로 제조 하였으므로 계산할 수 있다.[10] 즉,

$$\frac{1}{K_p^2} = a\ \frac{f_r}{f_a - f_r} + b$$

여기서, f_r은 최저 공진주파수, f_a는 최저 반공진주파수, a는 상수이며 그 값은 0.395 이고 b는 0.574 이다.

Q_M 역시 다음과 같은 실험식으로 계산할 수 있다. 즉

$$Q_M = \frac{1}{2\pi f_r Z_r C\{\ 1-(f_r/f_a)^2\}}$$

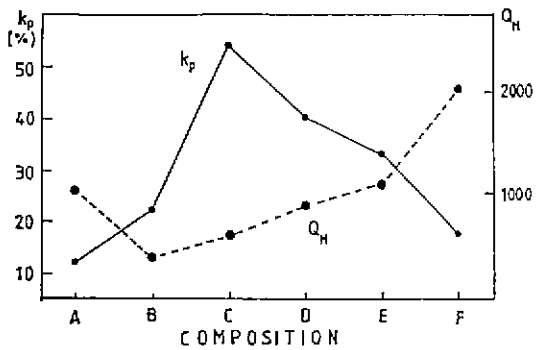


Fig. 5. K_p and Q_M as a function of composition.

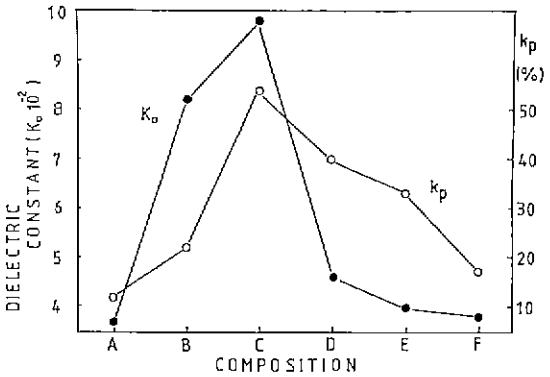


Fig. 6. K_O and K_p as function of composition.

그림 5는 각 조성에 대한 전기기계결합계수(K_p)와 기계적 품질계수(Q_M)의 변화를 나타낸 것이다. K_p는 C 조성에서 최대가 되고 A와 F조성으로 갈수록 점차감소하고 Q_M은 B조성에서 최소, A와 F조성으로 갈수록 점차 증가하였다. 이상의 결과로 K_p 값은 $PbTiO_3$와 $PbZrO_3$의 상경계 지점에서 가장 높으므로[5], 상경계지점은 C 조성근처에 있음을 알수있고, 상경계점 부근에서 K_p 값의 변화가 급격함을 알 수 있다.

3.2 조성에 따른 유전 및 Curie 온도 변화

그림 6은 조성에 따른 유전상수(K_O)값의 변화를 나타낸 것이다. A와 F 조성에서 C조성으로 올수록 급격히 증가함을 알수 있고 K_p 값이 최대일때 유전상수 역시 최대이고 K_p 값이 최소일때 유전상수 역시 최소로서 K_p와 같은 경향을 보임을 알수있다.

큐리온도(Curie temperature)는 유전체에 있어서 강유전체가 상유전체, 상유전체가 강유전체로 전이되는 온도로서, 유전체에 열을 가하면 유전상수가 서서히 증가하다가 큐리온도 부근에서 급격히 증가한 후 큐리온도를 기점으로 감소한다. 그러므로 이와같은 방법으로 큐리온도 측정이 가능하다. 특히 전자부품으로 응용시 이온도는 사용가능 온도를 결정해준다. 그리고 큐리온도는 상경계 지점에서 변곡점을 가지는 것으로 알려져 있다.[11]

그림 7은 각 조성에 대한 큐리온도를 나타낸 것으로 각 조성모두 200℃ 이상의 큐리점을 가지고 있다. 큐리온도는 A조성에서 점차감소하다가 B와 C조성 사이에서 변곡점을 가지고 다시 F조성까지 감소하였다.

분극처리된 세라믹압전체는 결정립 내부의 전기쌍극자 分域(domain) 들이 다소 높은 에너지의 불안정한 상태로 배열되어 있기 때문에, 分域들이 안정한 상태로 재 배열 되려는 경향을 가지게 된다. 따라서 시간

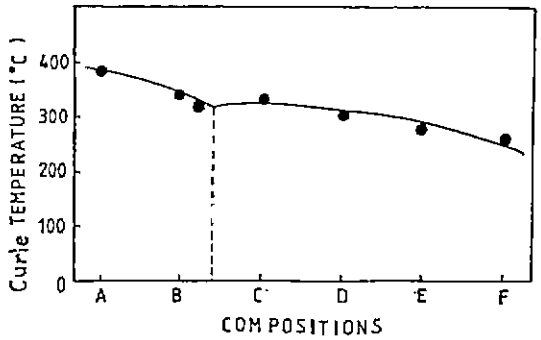


Fig. 7. Curie temperature, T_c, as a function of composition.

이 경과함에 따라 압전성이 변하게 되는데 이를 경시효과라 한다.

3.3 온도 및 경시변화가 공진주파수에 미치는 영향

그림 8은 분극처리후 20시간이 경과한 뒤에 측정한 공진주파수를 기준으로 하여 경과된 시간에 따른 공진주파수의 변화율을 나타낸 것이다. 20시간 경과후의 공진주파수를 $f_r(20)$, t시간 경과후의 공진주파수를 $f_r(t)$라 하면, A, B와 C조성은 시간이 경과함에 따라 공진주파수가 감소하나 D,E 및 F조성은 시간이 경과함에 따라 증가함을 보여준다. 시효율은 전조성모두 0.2 % 내의 안정된[3] 변화율을 보였으며, 특히 C조성은 0.05 % 내의 극히 안정된 변화율을 보였다.

그림 9는 공진주파수의 온도에 따른 변화율을 나타낸것이다. A~E 조성까지는 온도상승에 따라 공진주파수가 감소하나 F조성은 증가하였다. A조성은 80

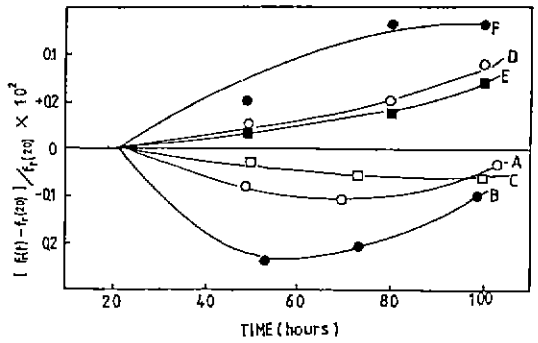


Fig. 8. Aging phenomena of resonant frequency at room temperature
$f_r(t)$: the resonant frequency at time, t
$f_{(20)}$: the resonant frequency at t = 20 hrs

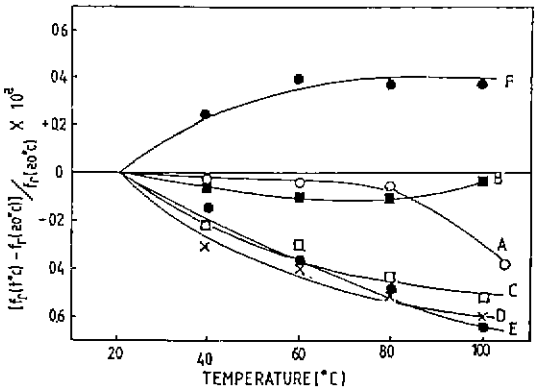


Fig. 9. Variation of resonant frequency from 20 to 85℃.

℃ 까지는 안정된 변화를 보이나 그이후 급격히 감소하였다. 이때 온도의존성이 가장 적은 조성은 C임을 알수있다.

Q_M 값은 탄성응답의 예리한 정도를 나타내는 상수로서 Q_M 값이 클수록 주파수에 민감하게 반응한다는 것을 예측 할수 있다.

일반적으로 필터의 특성은 중심주파수(f_0)와 통과대역폭(B)의 값을 비교하는데, 감쇠량의 단위로 사용하는 dB, f_0 및 B는 아래와 같이 정의한다.

$$dB = -20 \log \frac{V_0}{V_i} = -20 \log \frac{I_0}{I_i} = -10 \log \frac{P_0}{P_i}$$

$$f_0 = \sqrt{f_L \cdot f_U}$$

$$B = f_U - f_L$$

여기서 V, I와 P는 각각 전압, 전류및 전력을 나타내고 첨자 i와 o는 입력 및 출력을 나타낸다. 이때 필터특성곡선과 3 dB 감쇠직선이 만나는 주파수중 높은쪽 주파수를 f_U (upper cutoff frequency) 그리고 낮은쪽 주파수를 f_L (lower cutoff frequency)이라 두었다.

3.4 세라믹스 필터의 특성

제작한 3단자망 세라믹필터의 특성을 조사한 결과, 그림 10과 같이 전기기계결합계수(K_p)에 따라 통과대역 폭이 변화함을 알수있다. K_p 값이 A조성에서 B조성까지 서서히 증가하다가 B와 C조성 사이에서는 급격히 증가한후 다시 감소하는 경향을 나타냈으며 통과대역폭의 변화도 K_p 값의 변화와 유사하게 나타났다. 그러므로 전기기계결합계수가 큰 조성을 택하면 통과

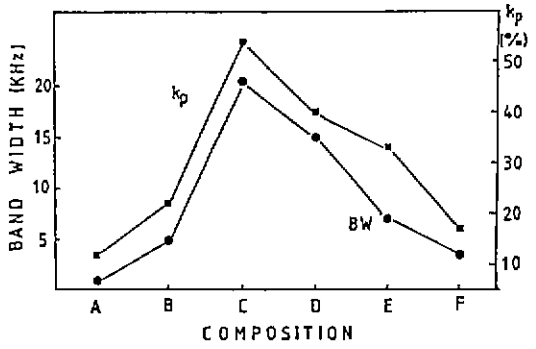


Fig. 10. The relation of bandwidth and K_p as a function of composition.

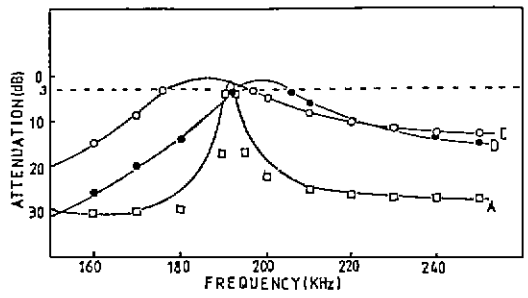


Fig. 11. Attenuation-frequency relations as a function of composition.

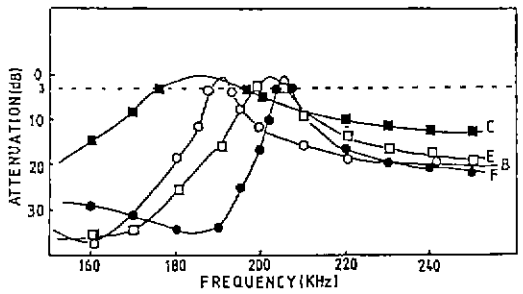


Fig. 12. Attenuation characteristics as a function of composition.

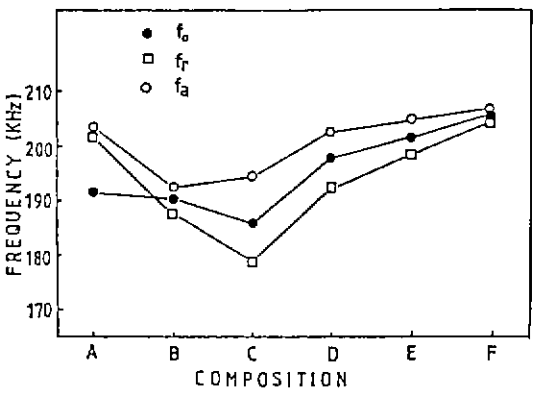


Fig. 13. f_r, f_a and f_0 vs. composition.

대역폭이 큰 세라믹필터를 제작할 수 있음을 알수있다.

그림 11은 B, C, E 및 F조성에 대한 3단자망 세라믹필터의 감쇠량을 주파수변화에 대하여 나타낸 필터특성곡선이다.

K_p값이 작은 F조성에서 큰 C조성으로 갈수록 통과대역폭이 넓어졌고, Q_M값이 작은 C조성에서 F조성으로 갈수록 필터특성곡선의 기울기가 급해져서 좀더 예리해짐을 알수있다. B조성은 C조성보다 Q_M값이 작으나 기울기가 좀더 급해진 현상을 보였으므로 이것을 C조성보다 아주작은 K_p값과 약간작은 Q_M값이 상호 복합적으로 작용한 것으로 추측할 수 있다.

그림 12 역시 A, C 및 D조성에 대한 감쇠량 - 주파수 관계의 그림표이다. D조성은 C조성보다 k_p값이 작고 Q_M값이 클 경우인데, 통과대역폭은 좁아지고 낮은 주파수대의 필터특성곡선 기울기는 비슷하나, 높은 쪽에서의 기울기가 급해지고 중심주파수가 높은 쪽으로 이동하는 결과를 보였다. A조성은 C조성에 비하여 k_p값이 극히 작고 Q_M값이 큰 경우이나 k_p와 Q_M값이 상호 복합적으로 작용하여 통과대역폭이 좁아지고 필터특성곡선은 아주 예리해짐을 알 수 있다. 그러므로 지금까지의 결과로 k_p값이 커짐에 따라 통과대역폭은 넓어지고 Q_M값이 커짐에 따라 필터특성곡선이 예리해지는 경향을 보이나, 두개의 값이 상호 복합적으로 작용한다는 것을 알 수 있다.

기본진동을 이용한 경우 세라믹필터의 주파수특성은 좌우가 비대칭으로 입, 출력전극(dot, ring)의 분극방향이 같은 경우는 중심주파수를 중심으로 낮은쪽 주파수대에서 감쇠량이 많은 반면 높은 주파수대에서는 감쇠량이 적게된다. 그러나 입, 출력 전극의 분극방향이 반대인 경우는 낮은 주파수대에서 감쇠량이 작고 높은 주파수대에서는 감쇠량이 큰, 반대 현상이 일어난다.[12]

본 실험에서는 입, 출력 전극의 방향이 같았으므로 낮은 주파수대에서 감쇠량이 많을 것이라는 예측을 할 수 있고, 그림 11과 그림 12의 결과로부터 예측과 결과가 일치함을 알 수 있다.

그림 13은 공진주파수(f_r), 반공진주파수(f_a), 중심주파수(f_0)와 조성의 관계를 나타낸 그림이다. 반공진주파수는 서서히 감소하다가 B조성에서부터 증가

하는 반면 중심주파수와 공진주파수는 C조성에서부터 서서히 증가하는 현상을 보였다. B와 C조성 사이에 상경계점이 있다고 생각했을때 각 주파수 공히 상경계점까지는 감소하다가 상경계점을 지나서 증가하는 경향을 보일것이라고 추측할 수 있다. 그리고 A조성에서만 중심주파수가 공진 및 반공진주파수보다 낮은 값을 갖고 B～F조성까지는 공진 및 반공진주파수 사이에 있음을 알 수 있다.

4. 結 論

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$계 압전세라믹의 소결체 및 3단자망필터를 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

경시효과는 y, $z = 45$인 조성에서 100시간 경과후 0.05%로 가장 좋은 특성을 보였다. 온도경시변화는 $y = 50$과 $z = 40$인 조성에서 100℃상승시까지 0.1%로 안정된 특성을 보였다.

3단자망필터는 전기기계결합계수가 클수록 통과대역폭이 넓어지고 기계적품질계수가 클수록 필터특성곡선은 예리하게 나타나서 이상적인 형태에 가까와지지만 k_p와 Q_M값이 상호 복합적으로 작용하여 필터특성을 결정한다는 것을 알았다.

그러므로 필터특성 제어를 위해서는 원하는 k_p, Q_M 값을 나타내는 조성의 선택이 중요함을 알 수 있다.

"감사의말씀"

본 연구는 동양화학공업주식회사의 기초연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. Takahashi, M., and Takahashi, S., "Electromechanical properties of Pb (Zr, Ti)O_3 ceramics containing impurities injected by means of thermal diffusion," *Japan J. Appl. Phys.*, **9**, 1006, 1970.
2. Takahashi, M, "Electric resistivity of lead zirconate titanate ceramics containing impurities," *Japan J. Appl. Phys*, **10**, 643-651, 1971.
3. Ouchi, H., Nishida, M., and Hayakawa, S, "Piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ ceramics modified with certain additivies," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 577-582, 1966.
4. Jaffe, B., Roth, R. S., and Marzull, S., "Piezoelectric properties of of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramics", *J. Appl. Phys.*, **25**, 80-810, 1954.
5. Ouchi, H., Nagano, K., and Hayakawa, S, "Piezoelectric properties. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ solid stution ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc. 48*, 630-635, 1965.
6. Takahashi, M., Takahashi, S. Ohno, T., and Tsubouchi, N., "Breakdown of lead zirconate titanate ceramics caused by the application of electric field." 粉體および粉末冶金, **20** (8) : 14～19, 1974
7. Ogawa, T., and Wakino, K., "Pore-free piezoelectric ceramics of Mn modified $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ for surface acoustic wave filters. 日本, 窯業學會誌, **92** (9), 45～55, 1984.
8. Chung, S. T., Lee, W. I., Cho, S. H., "Effect of calcining temperature on sintering characteristics of PZT," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **22**, 40-45, 1985.
9. Chung, S. T., Lee, W. I., Cho, S. H., "Effect of calcining temperature on planar coupling factor and resonance characteristics of PZT." *Journal of the Korean Ceramics Society* **22**, (1), 47-52, 1985.
10. 田中哲郎, 崗崎淸, 一ノ瀨昇 : 壓電 セラミツク 材料, 學獻社, 日本 (1973), pp.37～88.
11. Kingon, A. I., and Clark, J. B., "Sintering of PZT ceramics: II, Effect of PbO content of tensification kinetics," *J. Amer. Ceram. Soc.* **66** 256-260, 1983.
12. 電子材料工業會 : 壓電セラミツクとその應用, 電波新聞社, 東京 (1974) pp.269